

## 明 細 書

## 非水電解質電池

## 技術分野

- [0001] 本発明は正極活物質としてリン酸鉄リチウムを含有する正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池に係わり、特に、正極活物質との密着性が向上した正極集電体の改良に関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。
- [0003] 上記非水電解質二次電池は、通常、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )等のリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウム金属やリチウム合金やリチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛等の炭素材料からなる負極と、エチレンカーボネート(EC)やジエチルカーボネート(DEC)等の有機溶媒にホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )や六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた非水電解質とが用いられている。このような電池では、充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う。
- [0004] しかしながら、正極材料としてコバルト酸リチウムを用いた電池では、コバルトは埋蔵量が限られた希少な資源であり、高価なものであるため、これを用いた電池の生産コストの高騰を招く。また、コバルト酸リチウムを用いた電池では、充電状態で、通常の使用状態では考え難いほどの高温になると、正極中の酸素が放出されて電解質を燃焼することがあるため、熱安定性が低くなるという課題もある。このため、コバルト酸リチウムに代わる正極材料として、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )やニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )等の利用が検討されている。しかしながら、上記マンガン酸リチウムを用いた場合には十分な放電容量が期待できず、しかも電池温度が高くなるとマンガン

が電解液中に溶解して負極に析出し、サイクル特性が低下するという課題を有している。一方、ニッケル酸リチウムを用いた場合には、放電電圧が低くなる等の課題を有している。

[0005] このようなことを考慮して、近年、リン酸鉄リチウム等のオリビン型リン酸リチウムが、コバルト酸リチウムに代わる正極材料として注目されるようになった。このオリビン型リン酸リチウムは、一般式が  $\text{Li M}_x \text{D}_d \text{T}_t \text{Q}_q \text{R}_r (\text{XO}_4)_{1-(d+t+q+r)}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Ni}$  の少なくとも一種類を含む、 $\text{X}=\text{Si}, \text{S}, \text{P}, \text{V}$  の少なくとも一種類を含む、 $\text{D}$ は2価のイオンから選ばれ  $\text{D}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{T}$ は3価のイオンから選ばれ  $\text{T}=\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 、 $\text{Q}$ は4価のイオンから選ばれ  $\text{Q}=\text{Ti}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{V}^{4+}$ 、 $\text{R}$ は5価のイオンから選ばれ  $\text{R}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$  であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq d, t, q, r \leq 1$ ) で表されるリチウム複合化合物であり、核となる金属元素  $\text{M}$  の種類によって作動電圧が異なる。

[0006] このため、核となる金属元素  $\text{M}$  を適宜選択することにより電池電圧を任意に選定できるという利点がある。また、理論容量も  $140\text{mAh/g} \sim 170\text{mAh/g}$  程度と比較的高いので、単位質量あたりの電池容量を大きくすることができるという利点がある。更に、一般式における  $\text{M}$  として鉄を選択したリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) では、産出量が多く、安価である鉄を用いることにより電池の生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有する。

[0007] しかしながら、オリビン型リン酸リチウムを非水電解質電池用の正極活物質として使用するには未だ解決すべき問題があり、特に、つぎのようなことが大きな問題となっている。即ち、オリビン型リン酸リチウムは電池充放電時のリチウムの脱挿入反応が遅く、また、前記コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムあるいはマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等と比較して電子導電性が非常に低い。このため、オリビン型リン酸リチウムを用いた電池は、特に、ハイレート放電時に分極が増大し、顕著に電池特性が劣化するという課題がある。

この問題を解決するため、 $\text{LiFePO}_4$  の一次粒子の粒径が  $3.1 \mu\text{m}$  以下と非常に小さく、比表面積が十分に大きな正極活物質を使用することが下記特許文献1で提案されるようになった。

[0008] この特許文献1にて提案された正極活物質を使用することにより、導電剤との接触面積が大きくなり正極活物質の電子導電性は良好なものとなると考えられるが、粒径の小さな正極活物質を使用するため、正極活物質の充填密度が低下して、電池全体としてのエネルギー密度も低下するという問題点がある。また、オリビン型リン酸リチウムは正極集電体である金属箔との密着性が低く、結着剤を混合していても正極集電体から剥がれ落ちやすいという問題点がある。これまでに、表面粗さの粗い正極集電体に正極合剤を備えることにより、正極活物質の正極集電体からの剥離を押さえる手法が下記特許文献2にて提案されている。

特許文献1:特開2002-110162号公報

特許文献2:特開平5-6766号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来から正極活物質として利用されている $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等は密着性に優れているということから、特許文献2に記載の表面粗さを有する正極集電体を用いた場合のみならず、特許文献2に記載の表面粗さを有しない正極集電体を用いた場合であっても、充分な量の正極活物質を正極集電体上に配置することが可能である。これに対して、オリビン型リン酸リチウムは正極集電体である金属箔との密着性が低いために、結着剤を混合していても正極集電体から剥がれ落ちてしまうという問題点がある。

[0010] このような場合、正極合剤層の厚みを薄くして、正極活物質を正極集電体から剥離するのを抑制するような方法も考えられるが、正極合剤層の厚みを薄くすると正極全体の厚み中に占める正極集電体の割合が高くなり、正極としての体積エネルギー密度が低下するという問題点がある。また、オリビン型リン酸リチウムは、従来から用いられてきた $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等に比べて電気抵抗が大きいため、大きな電流で充放電を行なった場合に、電池の電圧が低下し、充分な充放電容量が得られないという問題点もある。

[0011] この問題を解決するために、オリビン型リン酸リチウムの表面に炭素をコーティングして導電性を向上させる等の研究が行なわれているが、まだ充分とはいえない。また

、正極活物質を正極集電体から剥離させないようにするために、正極合剤の塗布後に十分な圧延を行なわないと、体積エネルギー密度が低下するだけでなく、正極活物質、導電剤、正極集電体の接触面積が少なくなることにより負荷特性も低下する原因となる。

- [0012] そこで、本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、リン酸鉄リチウム等からなるオリビン型リン酸リチウムを正極活物質とする場合において、電池としてのエネルギー密度を低下させることなく、正極における電子導電性を格段に向上させることにより、高容量で且つハイレート放電時の放電性能を飛躍的に向上させることができる非水電解質電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0013] 上記目的を達成するために、請求項1の発明は、正極活物質としてオリビン型リン酸リチウムを含有する正極活物質含有層が正極集電体上に形成され正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、前記正極集電体は厚みが $20\mu\text{m}$ 未満であるとともに、前記正極活物質含有層に接する面の平均表面粗さ $R_a$ が $0.026\mu\text{m}$ を超えていることを特徴とする。
- [0014] 上述の如く、従来から正極活物質として利用されている $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は正極活物質自身の電子導電性が $\text{LiFePO}_4$ と比較して高く、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性は大きな問題とはならない。このため、これらの正極活物質( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )を用いた正極においては、正極集電体における正極活物質含有層に接する面の平均表面粗さ $R_a$ (以下、単に、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ と称することがある)の大小によって、充放電特性が大きく変わることはない。
- [0015] ところが、オリビン型リン酸リチウムは正極活物質自体の電子導電性が低いために、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性が大きな問題となる。このため、オリビン型リン酸リチウムを正極活物質とした場合は、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ が大きい方が、優れた充放電特性、特に、高レートにおいて優れた充放電特性を示し、特に、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$

が0.026  $\mu\text{m}$ を超えていれば極めて優れた充放電特性(特にハイレート放電時の放電特性)を示すことが分かった。これは、正極集電体の平均表面粗さRaが0.026  $\mu\text{m}$ を超えていれば、正極集電体と正極合剤層との接触面積が増え、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が大きく向上し、接触抵抗が小さくなるためであると考えられる。

また、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が大きく向上すれば、正極合剤層の厚みが大きくなるように正極合剤層を正極集電体上に形成しても、正極合剤層の正極集電体からの剥離を防止できるようになる。この結果、正極集電体が正極合剤層を保持した状態を維持できるようになるので、従来から正極活物質として使用されている $\text{LiCoO}_2$ 並みの容量分を同じ面積の正極集電体上に塗布することが可能となる。

[0016] 更に、正極合剤層と正極集電体の密着性が向上することにより、正極の圧延による正極合剤層の正極集電体からの剥離が抑制されるようになる。このため、十分な圧延を行なうことができ、体積エネルギー密度を向上させることができるとともに、正極活物質と導電剤の接触面積も多くなることから、正極全体での導電性が更に向上し、負荷特性も向上するようになる。

尚、正極集電体の厚みが厚くなると正極中に占める正極集電体の体積が相対的に増大して、正極の体積エネルギー密度が低下する。したがって、上記構成の如く、正極集電体の厚みは20  $\mu\text{m}$ 未満に規制することが望ましく、より好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下に規制することが望ましい。

[0017] なお、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )等のオリビン型リン酸リチウムとは、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-(d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r(\text{XO})_4$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Ni}$ の少なくとも一種類を含む、 $\text{X}=\text{Si}, \text{S}, \text{P}, \text{V}$ の少なくとも一種類を含む、Dは2価のイオンから選ばれ $\text{D}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 、Tは3価のイオンから選ばれ $\text{T}=\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{3+}, \text{V}^{3+}$ 、Qは4価のイオンから選ばれ $\text{Q}=\text{Ti}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{V}^{4+}$ 、Rは5価のイオンから選ばれ $\text{R}=\text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ であり、 $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq d, t, q, r \leq 1$ )で表されるオリビン型結晶構造を有する化合物である。

[0018] 代表的なものは $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ 等であるが、例えば $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}$

$\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_{0.30}\text{Li}_{0.30}\text{Fe}_{0.30}\text{PO}_4$  等もこれに該当する。特に、 $\text{LiFePO}_4$  は、原料となる鉄化合物の入手が容易であるが、その他の遷移金属であるCo, Ni, Mn等を使用した場合にも、同じ結晶構造を有する粒子であることから、同様の効果が期待できる。

また、本願における表面粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており(下記参照)、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

・表面粗さRaの定義

図1に示すように、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さLだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にX軸を、縦倍率の方向にY軸をとり、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したときに、下記の数1によって求められる値をマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )で表したものをいう。尚、図1中、mは基準線である。

[0019] [数1]

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x) - m| dx$$

[0020] 尚、正極活物質はオリビン型リン酸リチウム単独のものに限定するものではなく、オリビン型リン酸リチウムと他の正極材料との混合物でも構わない。

[0021] 請求項2記載の発明は請求項1記載の発明において、前記オリビン型リン酸リチウムとしてリン酸鉄リチウムを用いることを特徴とする。

上記構成の如く、オリビン型リン酸リチウムとしてリン酸鉄リチウムを用いれば、鉄は産出量が多く、安価であるということにより、電池の生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有する。

[0022] 請求項3記載の発明は請求項1記載の発明において、前記正極集電体にアルミニウム箔を用い、且つ、前記平均表面粗さRaが $0.20\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする。

また、請求項4記載の発明は請求項2記載の発明において、前記正極集電体にアルミニウム箔を用い、且つ、前記平均表面粗さRaが $0.20\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする。

請求項1記載の如く、正極の体積エネルギー密度の低下を防止するには、正極集電体の厚みを小さくする必要がある。一方、正極集電体の厚みを小さくし、且つ、平均表面粗さ $R_a$  ( $\mu\text{m}$ )を大きくすると、正極集電体の強度が低下するという問題が生じる。

[0023] ここで、正極集電体にアルミニウム箔を用いた場合には、引張り強度は $160\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、好ましくは $170\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であることが望ましい。そして、アルミニウム箔の厚さが $20\mu\text{m}$ 未満の正極集電体を用いて上記引張り強度を得るためには、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ を $0.20\mu\text{m}$ 未満になるように規制するのが望ましいということが実験により認められた。

[0024] 即ち、正極集電体にアルミニウム箔を用いた場合には、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ は正極集電体の厚さの $1/100$ 以下であることが望ましい。但し、このことは、正極集電体をブラスト法による研磨を用いて作製した場合であり、これ以外の方法、例えば、エッチング法、めっき法等を用いて処理する場合には、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ をもう少し大きくなるよう(例えば、正極集電体の厚さの約 $1/50$ 以下)に規定しても良い。このように規定するのは、ブラスト法による研磨を用いる場合には、正極集電体に対する衝撃が大きいので、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ を大きくすると、正極集電体の強度が低下する一方、エッチング法、めっき法等を用いて処理する場合には、正極集電体に対する衝撃が小さいので、正極集電体の平均表面粗さ $R_a$ をある程度大きくしても、正極集電体の強度の低下を防止することができるという理由によるものである。

[0025] 請求項5記載の発明は請求項3記載の発明において、前記粗面化処理はブラスト法による研磨により行なわれることを特徴とする。

また、請求項6記載の発明は請求項4記載の発明において、前記粗面化処理はブラスト法による研磨により行なわれることを特徴とする。

このように規制するのは、以下に示す理由による。即ち、正極集電体を粗面化処理する場合に、正極集電体の強度の低下を防止するという観点からは、上述の如くエッチング法、めっき法等を用いるのが望ましいが、これらの方法では工程が煩雑で、製造コストが高くなる。これに対して、ブラスト法による研磨を用いる場合には、工程が煩

雑ではなく、製造コストを低減できるからである。

[0026] 請求項7記載の発明は請求項2記載の発明において、前記リン酸鉄リチウムは平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

[0027] このように正極活物質の平均粒子径を規制することにより、正極活物質の粒子内での充放電に伴うリチウムの拡散距離を制御することが可能となり、リチウムの挿入脱離に伴う抵抗を低減して、充放電特性を向上させる効果がある。即ち、粗度を制御することにより活物質粒子と正極集電体の接触面積を十分に確保しうる点で、粒子径を制御したリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )を用いればより効果的である。尚、正極活物質の粒径をレーザー回折式粒度分布測定装置で測定したメディアン径( $R_{\text{median}}$ )とモード径( $R_{\text{mode}}$ )とが共に $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の粒子であることが望まれる。

[0028] 請求項8記載の発明は請求項1記載の発明において、上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

また、請求項9記載の発明は請求項2記載の発明において、上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

また、請求項10記載の発明は請求項4記載の発明において、上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

[0029] 上記構成の如く、導電剤のBET比表面積を $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上、正極活物質含有層における充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に、それぞれ規制すれば、正極活物質にリン酸鉄リチウム等のオリビン型リン酸リチウムが含まれていても、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、電子導電性を格段に向上させることができるので、高容量化を図ることができると共にハイレート放電時の放電性能を飛躍的に向上させること



ができる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

[0030] 即ち、本発明者が鋭意実験を行ったところ、導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、正極活物質と導電剤との接触面積が小さくなり、また、正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合には、正極におけるエネルギー密度が低下し、しかも正極活物質と導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が低くなることが認められた。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度が小さいと、正極におけるエネルギー密度が低下すると共に、正極内での電子導電性が不十分となって、高容量化を図ることができず、且つ、ハイレート放電時の放電性能が低下することがわかった。

[0031] これに対して、上記構成の如く、導電剤のBET比表面積を $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制すると、導電剤の粒径が小さくなり、正極活物質の表面上に十分な量の導電剤を分散させることができるので、正極活物質と導電剤との接触面積が大きくなり、且つ、正極活物質含有層における充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制すると、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、正極活物質と導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が高まることが認められた。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度を上記の如く規制すると、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、正極内に良好な導電パスが形成されて、正極内の電子導電性が飛躍的に高まるので、電池の高容量化を図ることができると共にハイレートでの放電性能を飛躍的に向上させることができる。

尚、導電性粉末としては、導電性カーボン粉末が好ましく用いられるが、導電性のある金属酸化物等も用いることができる。また、導電性粉末の添加量が多すぎると正極活物質の混合割合が相対的に減少して、正極の充放電容量が小さくなるため、導電性粉末の添加量は正極合剤全体の質量に対して10質量%以下であるのが望ましい。

[0032] 請求項11記載の発明は請求項8記載の発明において、上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制されることを特徴とする。

[0033] 請求項12記載の発明は請求項9記載の発明において、上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制されることを特徴とする。

このように規制するのは、正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、正極内の空間が狭くなりすぎて、電極内へ含浸される電解液の量が少なくなり、電池の放電容量が低下することがあるという理由による。

上述のことから、正極活物質含有層における充填密度は $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制するのが望ましいが、その範囲の中でも、 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、特に $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制するのが望ましい。

[0034] 請求項13記載の発明は請求項1記載の発明において、前記正極活物質粒子の表面上には炭素がコーティング又は付着されていることを特徴とする。

リン酸鉄リチウム等のオリビン型リン酸リチウムは電子導電性が低いことが課題であり、具体的には、層状岩塩構造を有するコバルト酸リチウムの導電性が約 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上であるのに対して、オリビン型リン酸リチウムの一種であるリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )の導電性は約 $10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ である。そこで、上記構成の如く、正極活物質粒子の表面上には炭素がコーティング又は付着されていれば、正極内における導電性をより向上させるという効果が期待できる。

[0035] 請求項14記載の発明は請求項1記載の発明において、前記正極活物質におけるリチウムサイトの一部が遷移金属で置換されている、請求項1記載の非水電解質電池。

上記構成の如く、正極活物質におけるリチウムサイトの一部が遷移金属で置換されていても、正極内における導電性を向上させるという効果が期待できる。

[0036] 上記目的を達成するために、請求項15記載の発明は、オリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質と導電剤とを含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、上記導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項8～10記載の効果と同様の効果を発揮することができる。

[0037] 請求項16記載の発明は請求項15記載の発明において、上記オリビン型リン酸リチ

ウムとしてリン酸鉄リチウムを用いることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項2記載の効果と同様の効果を発揮することができる。

[0038] 請求項17記載の発明は請求項15記載の発明において、上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制されることを特徴とする。

また、請求項18記載の発明は請求項16記載の発明において、上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制されることを特徴とする。

上記2つの構成であれば、請求項11及び12記載の効果と同様の効果を発揮することができる。

#### 発明の効果

[0039] 本発明によれば、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、正極内に良好な導電パスが形成されて、正極内の電子導電性が飛躍的に高まるので、電池の高容量化を図ることができると共にハイレートでの放電性能を飛躍的に向上させることができるという優れた効果を奏する。

#### 図面の簡単な説明

[0040] [図1]表面粗さRaを説明するための説明図。

[図2]最大高さ $R_{\text{max}}$ を説明するための説明図。

[図3]本発明の正極を用いた試験セルを模式的に示す図。

#### 符号の説明

[0041] 1:正極

2:負極

4:非水電解質

#### 発明を実施するための最良の形態

[0042] ついで、本発明の最良の形態を以下に説明するが、本発明はこの形態に何ら限定されるものでなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0043] [正極の作製]

まず、正極活物質である平均粒径(メディアン径( $R_{\text{median}}$ ))とモード径( $R_{\text{mode}}$ )の両方)

が $3\mu\text{m}$ のリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )が正極活物質含有層全体の85質量%と、導電剤であるアセチレンブラック(電気化学工業製 デンカブラック)が正極活物質含有層全体の10質量%となるように計量した後、両者を混合した。次に、この混合物に、結着剤であるポリアクリロニトリル(PAN)を正極活物質含有層全体の5質量%となるように加え、さらに溶媒であるN-メチルピロリドン(NMP)溶液を適量加えて混合することによりスラリーを作製した。

- [0044] 一方、表面粗さ $R_a$ が $0.18\mu\text{m}$ ( $R_a=0.18\mu\text{m}$ )で、後述の定義により規定される最大高さ $R_{\text{max}}$ が $2.2\mu\text{m}$ ( $R_{\text{max}}=2.2\mu\text{m}$ )で、厚みが $19.4\mu\text{m}$ の粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用意した。次に、作製したスラリーをドクターブレード法により正極集電体の両面に塗布した。この後、ホットプレートを用いて $80^\circ\text{C}$ で乾燥させて、NMPを揮散させた。乾燥後、 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ のサイズに切り取り、ローラーを用いて所定の厚み(この場合は正極合剤層の片面の厚みは $60\mu\text{m}$ )で、所定の活物質充填密度(この場合は $2.2\text{g}/\text{ml}$ )となるように圧延し、更にこれを $100^\circ\text{C}$ で真空乾燥させることにより正極1を作製した。

・最大高さ $R_y$ の定義

図2に示すように、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さ $L$ だけを抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔( $R_p+R_v$ )を粗さ曲線の縦倍率の方に測定し、この値をマイクロメートル( $\mu\text{m}$ )で表したものをいう。尚、図2中、 $m$ は基準線である。

- [0045] [負極の作製]

リチウム金属板を $3\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ のサイズに切り取ることにより、負極2を作製した。

- [0046] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の体積比で混合した電解質に、リチウム塩としての $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルとなるよう溶解させることにより非水電解質4を調製した。

- [0047] [試験セルの作製]

図3に示すように、不活性雰囲気下において、作用極としての上記正極1と、対極としての負極2とを、ポリエチレン製のセパレータ(旭化成株式会社製のハイポア)5を

介して試験セル容器6内に配置し、試験セル容器6内に上記非水電解質4を注液することにより試験セルを作製した。尚、図3中、3はリチウム金属から成る参照極である。

## 実施例

[0048]

### 〔第1実施例〕

#### (実施例)

実施例としては、上記発明を実施するための最良の形態と同様にして、正極及び試験セルを作製した。

このようにして作製した正極及び試験セルを、以下、それぞれ本発明正極a及び本発明セルAと称する。

#### (比較例1)

粗面化ブラスト処理が施されていない表面粗さ $R_a$ が $0.026\mu\text{m}$  ( $R_a=0.026\mu\text{m}$ )で、最大高さ $R_{\text{max}}$ が $0.59\mu\text{m}$  ( $R_{\text{max}}=0.59\mu\text{m}$ )で、厚みが $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極及び試験セルを作製した。

このようにして作製した正極及び試験セルを、以下、それぞれ比較正極x1及び比較セルX1と称する。

[0049] (比較例2)

表面粗さ $R_a$ が $0.28\mu\text{m}$  ( $R_a=0.28\mu\text{m}$ )で、最大高さ $R_{\text{max}}$ が $4.4\mu\text{m}$  ( $R_{\text{max}}=4.4\mu\text{m}$ )で、厚みが $30\mu\text{m}$ の粗面化ブラスト処理が施されたアルミニウム箔からなる正極集電体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極及び試験セルを作製した。

このようにして作製した正極及び試験セルを、以下、それぞれ比較正極x2及び比較セルX2と称する。

[0050] (実験1)

上記本発明セルA及び比較セルX1, 2を用いて、放電電流が $0.1\text{It}$ 、 $0.2\text{It}$ 、 $0.5\text{It}$ 、 $1.0\text{It}$ 、及び $2.0\text{It}$ の場合における、活物質 $1\text{g}$ 当たりの放電容量( $\text{mAh/g}$ )を調べたので、それらの結果を表1に示す。尚、充放電条件は以下の通りである。

[放電電流が $0.1\text{It}$ の場合の充放電条件]

- ・充電条件

0. 1Itの充電電流で電池電圧が4. 5Vになるまで充電。

- ・放電条件

0. 1Itの放電電流で電池電圧が2. 0Vになるまで放電。

上記条件で充放電を行って、1サイクル時の放電時間から活物質1g当たりの0. 1It放電時の放電容量(mAh/g)を求めた。

[放電電流が0. 2Itの場合の充放電条件]

上記放電電流が0. 1Itの場合の充放電が終了した後、下記の条件で充放電を行った。

- ・充電条件

0. 2Itの充電電流で電池電圧が4. 5Vになるまで充電。

- ・放電条件

0. 2Itの放電電流で電池電圧が2. 0Vになるまで放電。

上記条件で充放電を2, 3, 4, 5, 6サイクルと繰り返した後、6サイクル時の放電時間から活物質1g当たりの0. 2It放電時の放電容量(mAh/g)を求めた。

[0051] [放電電流が0. 5Itの場合の充放電条件]

上記放電電流が0. 2Itの場合の充放電が終了した後、下記の条件で充放電を行った。

- ・充電条件

0. 2Itの充電電流で電池電圧が4. 5Vになるまで充電。

- ・放電条件

0. 5Itの放電電流で電池電圧が2. 0Vになるまで放電。

7サイクル時の放電時間から活物質1g当たりの0. 5It放電時の放電容量(mAh/g)を求めた。

[0052] [放電電流が1. 0Itの場合の充放電条件]

上記放電電流が0. 5Itの場合の充放電が終了した後、下記の条件で充放電を行った。

- ・充電条件

0. 2Itの充電電流で電池電圧が4.5Vになるまで充電。

・放電条件

1. 0Itの放電電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電。

8サイクル時の放電時間から活物質1g当たりの1.0It放電時の放電容量(mAh/g)を求めた。

[0053] [放電電流が2.0Itの場合の充放電条件]

上記放電電流が1.0Itの場合の充放電が終了した後、下記の条件で充放電を行った。

・充電条件

0. 2Itの充電電流で電池電圧が4.5Vになるまで充電。

・放電条件

2. 0Itの放電電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電。

9サイクル時の放電時間から活物質1g当たりの2.0It放電時の放電容量(mAh/g)を求めた。

尚、2.0It放電時の平均放電電圧を求めたところ、本発明セルAは2.8Vであり、比較セルX1は2.6Vであり、比較セルX2は2.8Vであった。

[表1]

試験セルの種類	正極集電体				活物質1gあたりの放電容量(mAh/g)				
	ブラスト処理	表面粗さ(μm)	最大高さ(μm)	厚み(μm)	0.1It	0.2It	0.5It	1.0It	2.0It
A	有り	0.180	2.20	19.4	147.1	136.4	131.6	124.7	94.7
X1	なし	0.026	0.59	15.0	147.6	136.1	130.1	120.5	83.3
X2	有り	0.280	4.40	30.0	147.3	136.1	131.2	124.5	94.5

[0054] 上記表1の結果から明らかなように、粗面化ブラスト処理が施されていないアルミ箔からなる正極集電体を用いた比較正極x1を備えた比較セルX1においては、高レート放電になるに伴って活物質1g当たりの放電容量が低下していることが分かる。これに対して、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた本発明正極a、比較正極x2を備えた本発明セルA、比較セルX2においては、比較セ

ルX1に比較して、高レートの放電になるに伴って活物質1g当たりの放電容量が向上していることが分かる。これは、粗面化処理を施したアルミニウム箔をからなる正極集電体を用いた本発明正極a, 比較正極x2においては、正極集電体となるアルミニウム箔と正極合剤層との接触面積が増大して、接触抵抗が減少したために、活物質の利用率が向上して活物質1g当たりの放電容量が増大したためと考えられる。

[0055] (実験2)

上述の実験1の結果に基づいて、本発明正極a及び比較正極x1, x2の体積容量密度を下記(3)式に基づいて算出したので、その結果を表2に示す。

体積容量密度(mAh/ml)＝正極活物質1g当たりの放電容量×(正極活物質の質量／正極合剤の質量)×(活物質の充填密度)×(正極合剤層の厚み／正極全体の厚み)・・・(3)

[0056] ここで、例えば、本発明正極aの1.0It放電時においては、正極活物質1g当たりの放電容量は124.7(mAh/g)で、正極活物質の質量／正極合剤の質量＝90／100で、活物質の充填密度は2.2g/mlで、正極合剤層の厚み／正極全体の厚み＝(60+60)／(60+60+19.4)となる。これらの数値を上記(3)式に代入することにより、本発明正極aの1.0It放電時の体積容量密度は212.5mAh/mlであることが分かる。

[表2]

試験セルの種類	正極集電体				体積エネルギー密度		2.0It時の平均電圧(V)
	ブラスト処理	表面粗さ(μm)	最大高さ(μm)	厚み(μm)	1.0It(mAh/ml)	2.0It(mAh/ml)	
A	有り	0.180	2.20	19.4	212.5	179.3	2.8
X1	なし	0.026	0.59	15.0	212.1	162.9	2.6
X2	有り	0.280	4.40	30.0	197.2	166.3	2.8

[0057] 上記表2の結果から明らかなように、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた比較正極x2を備えた比較セルX2であっても、1.0It放電時には、粗面化ブラスト処理が施されていないアルミニウム箔からなる正極集電体を用



いた比較正極x1を備えた比較セルX1に比較して体積エネルギー密度が低下していることが分かる。また、粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔からなる正極集電体を用いた本発明正極aを備えた本発明セルAにおいては、試験セルX1に比較して、1. 0It放電時及び2. 0It放電時の両方において体積エネルギー密度が向上していることが分かる。

[0058] これは、比較正極x2においては、正極集電体となる粗面化アルミニウム箔の厚みが $30\mu\text{m}$ と比較的厚いために、正極中に占める正極集電体の体積が増大して、正極の体積エネルギー密度が低下したと考えられる。このため、正極集電体となる粗面化アルミニウム箔の厚みは本発明正極aのように $20\mu\text{m}$ 未満であることが望ましい。この場合、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔の平均表面粗さRaを制御する必要があるが、ブラスト法を用いて平均表面粗さRaが $0.20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔を製作するのは技術的に困難となる場合も生じる。

[0059] このため、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔をブラスト法で粗面化する場合には、平均表面粗さRa( $\mu\text{m}$ )は $0.20\mu\text{m}$ 未満になるように限定するのが望ましい。但し、平均表面粗さRa( $\mu\text{m}$ )が小さ過ぎると、即ち、比較正極x1のように $0.026\mu\text{m}$ の場合には、表1及び表2の結果から明らかなように、正極活物質と導電剤、導電剤と正極集電体、正極集電体と正極活物質のそれぞれの密着性を向上させることができない。これらの理由から、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のアルミニウム箔をブラスト法で粗面化する場合には、Ra( $\mu\text{m}$ )は $0.026\mu\text{m} < \text{Ra} < 0.20\mu\text{m}$ の範囲になるように規定するのが望ましいといえることができる。

[0060] このように、平均粗さRa( $\mu\text{m}$ )が $0.026\mu\text{m} < \text{Ra} < 0.20\mu\text{m}$ の関係を有する正極集電体を用いることにより、正極活物質粒子と正極集電体との接触面積が大きくなるため、正極活物質粒子と正極集電体との密着性が大きく向上する。このため、正極合剤層の厚みが大きくなるように正極合剤層を正極集電体上に形成しても、正極合剤層の正極集電体からの剥離を防止できるようになる。この結果、正極集電体が正極合剤層を保持した状態を維持できるようになるので、従来から正極活物質として使用されている $\text{LiCoO}_2$ 並みの容量分を同じ面積の正極集電体上に塗布することが可能となる。

[0061]

## 〔第2実施例〕

## (実施例1)

以下のようにして正極を作製する他は、前記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB1と称する。

まず、活物質であるリン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )が正極活物質含有層全体の85質量%と、導電剤であるカーボンブラック(BET比表面積: $70\text{m}^2/\text{g}$ )が正極活物質含有層全体の10質量%となるように計量した後、両者を混合した。次に、この混合物に、結着剤であるポリアクリロニトリル(PAN)を正極活物質含有層全体の5質量%となるように加え、さらに溶媒であるN-メチルピロリドン(NMP)溶液を適量加えて混合することによりスラリーを調整した。次いで、このスラリーをドクターブレード法により、表面粗さRaが $0.14\mu\text{m}$ ( $R_a=0.14\mu\text{m}$ )、最大高さ $R_{\text{max}}$ が $1.6\mu\text{m}$ ( $R_{\text{max}}=1.6\mu\text{m}$ )、厚みが $15.0\mu\text{m}$ の粗面化ブラスト処理が施されたアルミ箔上に塗布した。

この後、スラリー塗布電極をホットプレートを用いて $80^\circ\text{C}$ で乾燥させた後、この乾燥電極を厚さ $0.1\text{mm}$ のSUS製の板で挟みつつ、P. C. コントローラー(日立株式会社製のPCF1075NH-AM)のローラー間を通過させるという工程を行って、上記乾燥電極の1回目の圧延を行った。この際の具体的な条件は、下記(1)の通りである。

[0062] (1)1回目の圧延条件

- ・ローラーのスリット幅: $150\mu\text{m}$
- ・ローラーの回転速度: $200\text{rpm}$
- ・ローラーの通過回数:4回

しかる後、圧延電極を $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ のサイズに切り取った後、厚さ $0.1\text{mm}$ のSUS製の板でスラリー塗布物を挟みつつ、上記と同様のP. C. コントローラーでローラー間のスリット幅を変化させて通過させるという工程を2回行って、上記圧延電極を更に圧延した。この際の具体的な条件は、下記(2)(3)の通りである。

[0063] (2)2回目の圧延条件

- ・ローラーのスリット幅: $120\mu\text{m}$
- ・ローラーの回転速度: $200\text{rpm}$

- ・ローラーの通過回数:4回

(3) 3回目の圧延条件

- ・ローラー間のスリット幅:100  $\mu$  m

- ・ローラーの回転速度:200rpm

- ・ローラーの通過回数:4回

最後に、100℃で真空乾燥させて正極を作製した。

[0064] (実施例2)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $39\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB2と称する。

[0065] (実施例3)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB3と称する。

[0066] (実施例4)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB4と称する。

[0067] (実施例5)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ のものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB5と称する。

[0068] (実施例6)

活物質であるリン酸鉄リチウムが正極活物質含有層全体の90質量%と、上記実施例1で用いたBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ のものが正極活物質含有層全体の5質量%となるよう規定した他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB6と称する。

[0069] (実施例7)

導電剤であるカーボンブラックとして、上記実施例1で用いたBET比表面積が $70\text{m}^2/\text{g}$ のものと、上記実施例3で用いたBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ のものを、それぞれ正極活物質含有層全体の5質量%ずつの割合となるように混合したものを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルB7と称する。

[0070] (比較例1)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ のものを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルY1と称する。

[0071] (比較例2)

発明を実施するための最良の形態に示した(1)1回目の圧延条件でのみ極板を圧延し、2回目、3回目の圧延を行わない他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルY2と称する。

[0072] (実験)

上記本発明セルB1～B7及び比較セルY1、Y2の正極活物質含有層における充填密度を計測し、更にこの値から正極活物質のみの充填密度を算出すると共に、前記第1実施例の実験1に示す条件と同様の充放電条件で充放電を繰り返し行い、正極活物質1gあたりの放電容量を調べたので、その結果を表3に示す。

[0073] [表3]

試験セルの種類	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	Y1	Y2
導電剤のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	70	39	15	90	300	70	70+15	12	70
導電剤の量(質量%)	10	10	10	10	10	5	5+5	10	10
正極活物質含有層の 充填密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.3	2.2	1.6
正極活物質の充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	1.4
正極集電体	表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	最大高さ ( $\mu\text{m}$ )	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	厚み ( $\mu\text{m}$ )	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
活物質1g 当たりの 放電容量 ( $\text{mAh/g}$ )	0.1lt	156.4	139.5	145.5	154.7	156.9	155.6	107.6	145.8
	0.2lt	152.7	118.8	132.2	150.8	153.8	152.3	75.0	137.1
	0.5lt	147.1	105.7	118.6	144.8	149.1	130.1	50.1	32.4
	1.0lt	138.8	96.4	109.7	138.7	143.7	123.8	36.9	測定不能
	2.0lt	115.5	77.8	97.8	129.3	127.5	103.0	13.7	測定不能

[0074] 表3から明らかなように、BET比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上の導電剤を用い、且つ正極活物質含有層の充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とした本発明セルB1〜B7では、ローレ

ートでの放電時(放電電流0.1It〜0.5It)のみならず、ハイレートでの放電時(放電電流1It〜2It)でも大きな放電容量が得られることが認められた。これに対して、BET比表面積の小さな(BET比表面積:12m<sup>2</sup>/g)比較セルY1では、正極活物質含有層における充填密度が大きい(充填密度:2.2g/cm<sup>3</sup>)にもかかわらず、ローレートでの放電及びハイレートでの放電において非常に小さな放電容量しか得られなかった。また、正極活物質含有層における充填密度の小さな(充填密度:1.6g/cm<sup>3</sup>)比較セルY2では、BET比表面積が大きい(BET比表面積:70m<sup>2</sup>/g)ので、ローレートの放電の中でも微弱な放電時(放電電流0.1It〜0.2It)にはある程度の放電容量が得られるが、ローレートの放電の中でも若干大きな放電時(放電電流0.5It)には放電容量が極めて小さくなり、ハイレートの放電時(放電電流1It〜2It)には、放電できないことが認められた。

[0075] このような結果となったのは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、BET比表面積の小さな導電剤を用いた比較セルY1では、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと導電剤との接触面積が小さくなり、また、正極活物質含有層における充填密度の小さな比較セルY2では、正極活物質と導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が低くなる。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度が小さいと、正極内の電子導電性が不十分となる。これに対して、BET比表面積15m<sup>2</sup>/g以上の導電剤を用い、且つ正極活物質含有層における充填密度を1.7g/cm<sup>3</sup>以上とした本発明セルB1〜B7では、導電剤の粒径が小さくなって、正極活物質であるリン酸鉄リチウムの表面上に十分な量の導電剤を分散させることができるので、正極活物質と導電剤との接触面積が大きくなり、且つ、正極活物質含有層における充填密度が大きいので、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が高まる。これらのことから、本発明セルB1〜B7では、正極内に良好な導電パスが形成されて、正極内の電子導電性が飛躍的に高まるという理由によるものと考えられる。

[0076] [第3実施例]

(実施例1)

実施例1としては、上記第2実施例の実施例6に示す本発明セルB6を用いた。

## (実施例2)

正極集電体として、粗面化していないもの[表面粗さRaが $0.026\mu\text{m}$ ( $Ra=0.026\mu\text{m}$ )]を用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルCと称する。

## [0077] (実験)

上記本発明セルB6、Cの正極活物質含有層における充填密度を計測し、更にこの値から正極活物質のみの充填密度を算出すると共に、前記第1実施例の実験と同様の充放電条件で充放電を繰り返し行い、正極活物質1gあたりの放電容量を調べたので、その結果を表4に示す。

## [0078] [表4]

試験セルの種類		B6	C
正極集電体	粗面化の有無	有り	無し
	表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.026
	最大高さ ( $\mu\text{m}$ )	1.6	0.59
	厚み ( $\mu\text{m}$ )	15.0	15.0
導電剤のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		70	70
導電剤の量(質量%)		5	5
正極活物質含有層の 充填密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2.2	2.2
正極活物質の充填密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		2.0	2.0
活物質1g 当たりの 放電容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ )	0.1lt	145.5	147.6
	0.2lt	138.8	136.1
	0.5lt	130.1	130.1
	1.0lt	123.8	120.5
	2.0lt	103.0	83.3

[0079] 上記表4から明らかなように、ローレートでの放電容量では両者間に差異は認めら

れないが、ハイレートでの放電容量では、本発明セルB6は本発明セルCに比べて放電容量が大きくなっていることが認められる。

[0080] このような結果となったのは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、正極集電体として粗面化したアルミニウム箔を用いた本発明セルB6では、正極集電体の表面に凹凸が存在しているため、正極集電体と導電剤、及び正極集電体と正極活物質との接触面積が大きくなって、これら両者間の密着性をより高めることができる。これに対して、正極集電体として粗面化していないアルミニウム箔を用いた本発明セルCでは、正極集電体の表面に凹凸が存在していないため、正極集電体と導電剤、及び正極集電体と正極活物質との接触面積が若干小さくなって、これら両者間の密着性が多少低くなるという理由によるものと考えられる。

(その他の事項)

(1) 上記第1実施例～第3実施例では、正極活物質にリン酸鉄リチウムのみを用いているが、本発明はこのような構成に限定するものではなく、正極活物質にリン酸鉄リチウム等のオリビン型リン酸リチウムが含まれていれば本発明の効果を発揮しうる。

(2) 上記第1実施例～第3実施例では、正極集電体の粗面化処理としてブラスト法を用いたがこれに限定するものではなく、サンドペーパーによる研磨法、物理的エッチングや化学的エッチングによるエッチング法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式めっき法、電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法であっても良い。具体的には、以下のように行う。

・エッチング法

例えば、正極集電体上にレジストを塗布した後、不要部分のレジストを除去し、このレジスト除去部分をエッチングすることにより、正極集電体表面に凹凸を形成する方法である。

・乾式めっき法

正極集電体を保持するホルダーをメッシュ状にする等、正極集電体の一部をマスキングすることにより、正極集電体の表面の一部にめっきを行なって、正極集電体表面に凹凸を形成する方法である。

・湿式めっき法表面



上記エッチング法と同様に、正極集電体上の一部にレジストを塗布するか、或いは正極集電体上にマスキングテープ等を貼着し後、正極集電体の表面の一部にめっきを行なって、正極集電体表面に凹凸を形成する方法である。

(3) 上記第1実施例～第3実施例では、正極集電体としてアルミニウムを用いたが、これに限定するものではない。但し、酸化電位が高く、正極充電時にも集電体が酸化溶解しないという利点を備えたアルミニウムを用いるのが好ましい。

(4) 上記第2実施例及び第3実施例では、極板の圧延を3回行っているが、この回数に限定するものではなく、1回、2回でも良いし、4回以上であっても良いことは勿論である。

[0081] (5) 非水電解質としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートに限定するものではなく、その他の環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等を用いることができる。

上記環状炭酸エステルとしては、上記エチレンカーボネートの他、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能で、トリフルオロプロピレンカーボネートやフルオロエチルカーボネート等が挙げられる。

[0082] 上記鎖状炭酸エステルとしては、上記ジエチルカーボネートの他、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、これらの水素の一部または全部をフッ素化されているものも用いることが可能である。上記エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

[0083] 上記環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

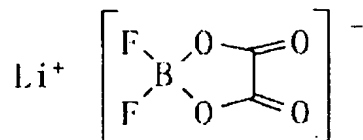
[0084] 上記鎖状エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、

エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、0-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等が挙げられる。

[0085] 上記ニトリル類としてはアセトニトリル等が挙げられる。アミド類としてはジメチルホルムアミド等が挙げられる。特に、電圧安定性の点からは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類を使用することが好ましい。

[0086] 電解質としては、上記 $\text{LiPF}_6$ に限定するものではなく、 $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_m(\text{CF}_2\text{SO}_2)_l$  ( $l, m$ は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_p(\text{CF}_2\text{SO}_2)_q(\text{CF}_r\text{SO}_2)_r$  ( $p, q, r$ は1以上の整数)等を用いることができる。また、下記の化1に示されるようなジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム等も用いることができる。これらの電解質は一種類で使用してもよく、また、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。これらの電解質は、上述した非水溶媒に0.1~1.5M、好ましくは、0.5~1.5Mの濃度となるように溶解して使用するのが望ましい。

[化1]



### 産業上の利用可能性

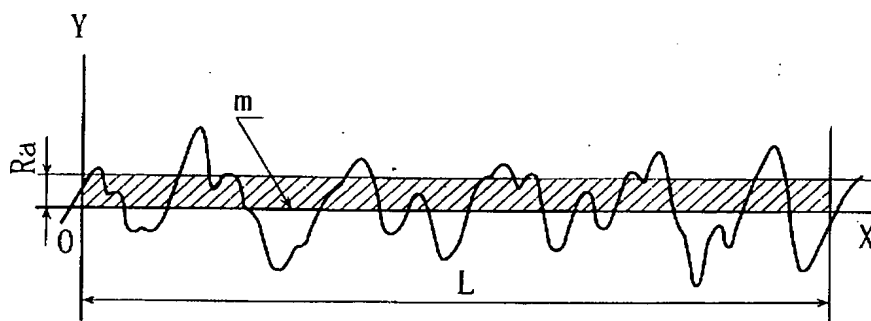
[0087] 本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源のみならず、電気自動車やハイブリッド自動車の車載用電源等の大型電池に適用することもできる。

## 請求の範囲

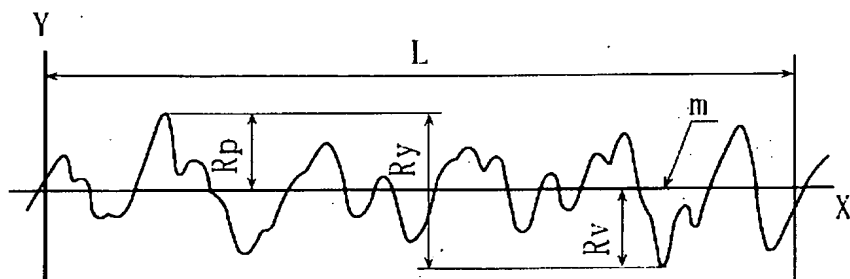
- [1] 正極活物質としてオリビン型リン酸リチウムを含有する正極活物質含有層が正極集電体上に形成され正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、
- 前記正極集電体は厚みが $20\mu\text{m}$ 未満であるとともに、前記正極活物質含有層に接する面の平均表面粗さ $R_a$ が $0.026\mu\text{m}$ を超えていることを特徴とする非水電解質電池。
- [2] 前記オリビン型リン酸リチウムとしてリン酸鉄リチウムを用いる、請求項1記載の非水電解質電池。
- [3] 前記正極集電体は粗面化处理されたアルミニウム箔であり、且つ、前記平均表面粗さ $R_a$ が $0.20\mu\text{m}$ 未満である、請求項1記載の非水電解質電池。
- [4] 前記正極集電体は粗面化处理されたアルミニウム箔であり、且つ、前記平均表面粗さ $R_a$ が $0.20\mu\text{m}$ 未満である、請求項2記載の非水電解質電池。
- [5] 前記粗面化处理はブラスト法による研磨により行なわれる、請求項3記載の非水電解質電池。
- [6] 前記粗面化处理はブラスト法による研磨により行なわれる、請求項4記載の非水電解質電池。
- [7] 前記リン酸鉄リチウムは平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項2記載の非水電解質電池。
- [8] 上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制される、請求項1記載の非水電解質電池。
- [9] 上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制される、請求項2記載の非水電解質電池。
- [10] 上記正極活物質含有層には導電剤が含まれており、且つ、この導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制されると共に、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制される、請求項4記載の非水電解質電池。

- [11] 上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項8記載の非水電解質電池。
- [12] 上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項9記載の非水電解質電池。
- [13] 前記正極活物質粒子の表面上には炭素がコーティング又は付着されている、請求項1記載の非水電解質電池。
- [14] 前記正極活物質におけるリチウムサイトの一部が遷移金属で置換されている、請求項1記載の非水電解質電池。
- [15] オリビン型リン酸リチウムを含む正極活物質と導電剤とを含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、  
上記導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする非水電解質電池。
- [16] 上記オリビン型リン酸リチウムとしてリン酸鉄リチウムを用いる、請求項15記載の非水電解質電池。
- [17] 上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項15記載の非水電解質電池。
- [18] 上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項16記載の非水電解質電池。

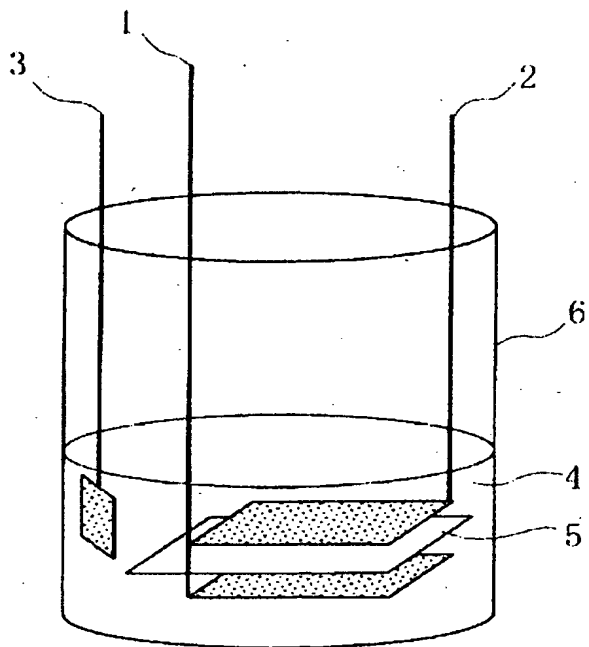
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002154

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/58, 4/66, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, 4/58, 4/66, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-203628 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 2002-117907 A (Sony Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text & US 2002/106563 A1	1-18
A	JP 2003-34534 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text & US 2002/182497 A1	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 April, 2005 (06.04.05)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-117833 A (Sony Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text & US 2002/106564 A1	1-18
A	JP 2003-59493 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 2002-110162 A (Sony Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Full text & US 2002/102459 A1	1-18
A	JP 5-6766 A (Sony Corp.), 14 January, 1993 (14.01.93), Full text (Family: none)	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002154

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. In this connection, it appears that the inventions claimed in independent claims 1 and 15 are linked with each other only in the matter of "a nonaqueous electrolyte battery having a positive electrode comprising a positive electrode collector and, superimposed thereon, a positive electrode active material layer containing olivine type lithium phosphate". However, this matter cannot be a special technical feature because it is described in prior art references, (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002154

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

for example, JP 2003-203628 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), JP 2002-117907 A (Sony Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02) and JP 2003-34534 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 February, 2003 (07.02.03).

Consequently, there exist no special technical features for linking the inventions claimed in claims 1 and 15 so as to form a single general inventive concept. Therefore, it is apparent that the inventions claimed in claims 1 and 15 do not satisfy the requirement of unity of invention.

In view of specified aspects of inventions set forth in the independent claims, it appears that the claims of this international application involve two inventions grouped into claims 1-14 and claims 15-18.